



El camino histórico hacia los materiales reticulares porosos

Viniegra Margarita, Martín Nancy, Peralta Ricardo A.

Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM-I,
Ciudad de México 09340, México
nmartin@izt.uam.mx

Introducción

El interés científico por los materiales porosos ha experimentado un crecimiento exponencial en las últimas décadas, debido al desarrollo de nuevas tecnologías. La porosidad, o fracción vacía, es una medida de los espacios vacíos en un material. Estos poros pueden estar ubicados en su superficie o en su estructura interna. La porosidad está asociada con la densidad del material, con la naturaleza de sus compuestos y con la existencia de espacios vacíos entre ellos¹. Según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry - Unión Internacional de Química Pura y Aplicada*), los materiales porosos pueden dividirse, por su diámetro de poro, en tres diferentes tipos: Macroporos (> 50 nm), Mesoporos (2-50 nm) y Microporos (> 2 nm) (Figura 1)².

Estas dimensiones les proporcionan diferentes propiedades a los materiales, las cuales pueden ser explotadas para una diversidad de aplicaciones. Es importante resaltar que el conocimiento de los materiales porosos ha existido por más tiempo de lo que inicialmente podríamos pensar. Por consiguiente,

consideramos presentar en este trabajo cómo los materiales porosos, en cuanto a su uso, han evolucionado con el tiempo.

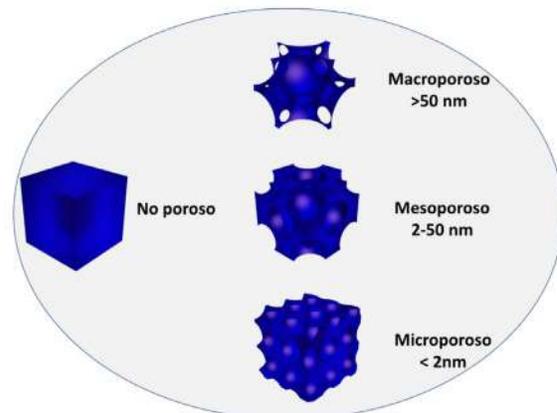


Figura 1. Representación de las dimensiones en tamaño de materiales porosos

Reseña histórica y aplicaciones

El uso como adsorbentes de los materiales porosos se remonta al antiguo Egipto, aunque, como es de esperarse, no existe mucha información acerca de esto, con excepción de unos cuantos papiros encontrados. Los documentos que se hallaron datan de alrededor de 1500 a.C. y recopilan información del uso de carbón poroso para la indigestión³ que se consumía mezclando el carbón vegetal con goma arábiga.

El empleo del carbón vegetal como absorbente continuó a lo largo de la antigüedad (y de la era moderna temprana) para tratar enfermedades gastrointestinales. Además, los hindúes utilizaron el carbón activado para la purificación de agua. La armada británica también llegó a usarlo para carbonizar el interior de los barriles de madera y mejorar así la vida útil del agua potable. Sin embargo, el carbón manchaba el agua, haciéndola menos apetecible para su consumo. El uso de carbón vegetal en el reino animal también ha sido reportado, con teorías que sugieren que los monos colobos rojos de Zanzíbar lo utilizan para la adsorción de compuestos fenólicos⁴. En nuestros días, el uso del carbón vegetal también incluye ser un buen aditivo para los alimentos del ganado (este mejora su crecimiento y salud).

En Mesoamérica, también se llegaron a utilizar materiales porosos para hacer pigmentos, como el conocido “azul maya”. Se trata de un sorprendente pigmento de gran estabilidad térmica y química. Se utilizó durante el período prehispánico tardío, tanto en la cerámica como en los murales de los templos, probablemente desde el siglo VI d.C. Este pigmento “azul maya” es un antiguo material nanoestructurado que se forma al impregnar la arcilla “paliorskita” (mineral arcilloso microfibroso) con el colorante índigo⁵. Otros materiales porosos que han sido ampliamente utilizados por los humanos son las arcillas o minerales a base de caolinita, por sus propiedades adsorbentes y antidiarreicas. A fines del siglo XX, las arcillas de caolinita eran vendidas en los mercados de África occidental como medicamentos antidiarreicos orales. Incluso, actualmente, es un ingrediente en medicamentos comerciales, como el Kaopectate⁶.

Un uso más científico de estos materiales se dio en Europa, en 1773, con el químico farmacéutico sueco Carl Scheele, quien estudió la adsorción de diferentes gases dentro de diversos carbones vegetales⁷. Scheele observó que al calentar un recipiente que contenía carbón vegetal, este expulsaba gases que previamente había adsorbido. Sus propiedades se investigaron y se analizó la capacidad de adsorción de varios gases por diferentes materias primas. Luego, Lowitz realizó experimentos que demostraron la capacidad de los carbones para la decoloración de algunas disoluciones acuosas. A lo largo de los siglos XVIII y XIX surgió la necesidad de sistemas avanzados de filtración y purificación. La purificación del azúcar era uno de los principales problemas, ya que podía tener algunos venenos que provocaban severos problemas de salud al ser ingeridos. Debido a esto, se requería de una alta refinación del azúcar que repercutía sustancialmente en el precio del producto. A finales del siglo XIX se aplicaron carbones activados para la purificación del azúcar en el proceso de refinación⁸.

Por otro lado, en Tennessee (EEUU) se utilizaron distintos carbones para el proceso del condado de Lincoln (como se le conocería más tarde), mediante el cual se producía el auténtico whisky de Tennessee. Los materiales de adsorción a base de carbono ganaron popularidad a medida de un creciente conocimiento en estos sistemas y una mayor comprensión de la teoría de los gérmenes a fines del siglo XIX, es por esto por lo que la purificación de bebidas por estos métodos se popularizó. Todos estos resultados llevaron a que el carbón finalmente se utilizara en la Primera Guerra Mundial en las máscaras antigás dada su mejor capacidad de adsorción en comparación de adsorbentes tradicionales de algodón o fibra vegetal⁹.

En la segunda mitad del siglo XX se incrementó el interés por este material en la ciencia y la tecnología. Si bien el carbón vegetal no era tan ampliamente considerado como algunos de los nuevos materiales que entraban en escena, los investigadores continuaron estudiando sus propiedades de adsorción. Quizás uno de los estudios más importantes fue el de su estructura química, realizada mediante difracción de rayos X por Rosalind Franklin. Esta brillante científica, mejor conocida por sus contribuciones a la estructura del ADN, también desempeñó un papel importante en la comprensión acreditada moderna de carbones porosos, al desarrollar varios análisis sobre la estructura de estos materiales durante la década de 1940¹⁰.

Durante la misma década comenzaron las primeras investigaciones sobre otra importante clase de materiales porosos conocidos como zeolitas (derivado del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra)). Axel Fredrick Cronstedt, un sueco mineralogista, fue el primero en estudiar las zeolitas naturales derivados minerales de aluminosilicatos (con poros muy ordenados). Durante su análisis, Cronstedt observó que al calentar las zeolitas se producía vapor de agua. Este efecto es un signo que ahora reconocemos como desorción de agua de los poros zeolíticos¹¹.

La determinación estructural de zeolitas, arcillas y carbones se llevó a cabo unas pocas décadas después de que William Henry Bragg y William Lawrence Bragg descubrieran la técnica de difracción de rayos X. Algunos de los primeros estudios estructurales de materiales porosos fueron realizados en 1930 por Linus Pauling, quien estudió la sodalita y el mineral arcilloso mica¹².

Las primeras zeolitas sintéticas, lévyne o levynite, se produjeron más de un siglo después del descubrimiento de estos materiales, en 1862 por Henri Sainte-Claire-Deville. Sin embargo, todavía había poco interés por estos sistemas hasta que Richard Barrer estableció el campo de la investigación moderna de zeolitas sintéticas en la década de los cuarenta. A raíz del trabajo de Barrer, en 1948, Robert M. Milton comenzó a estudiar la síntesis industrial de zeolitas en la empresa Union Carbide. Milton produjo zeolitas a partir de precursores solubles de silicio y aluminio y estos materiales sintetizados fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos X en polvo, lo que permitió una detección rápida y fácil de los materiales sintetizados¹³. En 1951, Milton comenzó a impulsar el estudio y uso de zeolitas como catalizadores, debido a sus fuertes propiedades de adsorción y química atómicamente precisa. Su trabajo inicial mostró que las zeolitas podrían ser muy beneficiosas como catalizadores de rompimiento (craqueo) de moléculas de hidrocarburos y en 1959 la zeolita Y ya se estaba utilizando como catalizador de isomerización de hidrocarburos. Esto condujo a una ardua investigación de zeolitas por la comunidad científica. Muchos nombres de gran prestigio dedicaron su tiempo a este tema, personas como Donald Breck, Jule Rabo y Edith Flanigen, las estudiaron para la industria química de productos básicos¹⁴. Los procesos de zeolita desarrollados en los últimos cincuenta años varían desde reacciones para transformar el metanol y producir olefinas, a alquilaciones aromáticas que se producen en los sitios ácidos de estos materiales. En la industria, las zeolitas tienen tres principales usos. El más importante es la catálisis, pero otros incluyen la separación de gases y el intercambio iónico.

Por su parte, los metales porosos se probaron por primera vez en 1943, cuando se generaron intencionalmente poros en aluminio al agregar mercurio al aluminio fundido. El concepto de usar metales porosos en aplicaciones biomédicas se investigó mucho más tarde y el primer trabajo se realizó en 1972, cuando se estudió el empleo de metales porosos para la osteointegración. Ha habido esfuerzos continuos para usar aleaciones porosas de titanio en ortopedia. En los últimos años se ha dedicado tiempo al desarrollo de andamios metálicos porosos para la posible regeneración de tejidos en humanos y se espera que en un futuro próximo sea posible aplicarlo¹⁵.

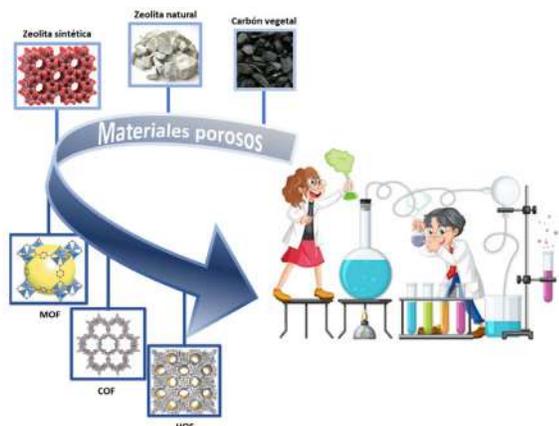


Figura 2. Evolución de los materiales porosos con el tiempo

Los primeros aerogeles de sílice (dióxido de silicio) como materiales adsorbentes son anteriores al uso de las zeolitas. Samuel Kistler desarrolló minuciosamente el primer aerogel en 1931¹⁶. Más tarde, se produjeron sílices mesoporosas más ordenadas, llamadas MCM (*Mobile Composition of Matter, por sus siglas en inglés*) o las SBA (Santa Barbara Amorphous, por sus siglas en inglés). Dos ejemplos notables en estos sistemas son el MCM-4130 y SBA-1531, los cuales se descubrieron en la década de 1990 y se caracterizaban por tener un ta-

maño de poro superior a las zeolitas antes descubiertas (~2 nm), además de que se podían aprovechar las propiedades químicas de estos materiales. Los aerogeles tienen algunas propiedades únicas que los hacen también atractivos para aplicaciones en la ciencia y la tecnología, como son la adsorción, su uso para sensores, como materiales con una constante dieléctrica baja, como catalizadores o soportes, como medio de almacenamiento, para aislantes y ropas térmicas, entre otras. La NASA, por ejemplo, utilizó aerogeles para atrapar partículas de polvo espacial a bordo de la nave espacial Stardust¹⁷. También los empleó para el aislamiento térmico del Mars Rover y los trajes espaciales de los astronautas.

Los materiales PPN (*Porous Polymer Networks, por sus siglas en inglés*) surgieron a fines de la década de 1940, con estructuras basadas en sistemas poliméricos. Cabe resaltar que estos materiales no son intrínsecamente porosos y están hechos de poliestirenos y poliestirenos sulfonados. Los PPN aprovechan los grupos funcionales orgánicos rígidos que existen dentro de ellos y que tienen geometrías bien conocidas. Neil McKeown, uno de los pioneros de la adsorción con PPN y que denominó el término de PIMs (*Polymers of Intrinsic Microporosity, por sus siglas en inglés*), generó materiales con diversos tamaños de poro y altas capacidades de adsorción de gas¹⁸. Es posible usar los sistemas PPN como materiales de almacenamiento y separación de gases, como agentes de encapsulación para la liberación controlada de fármacos, para la industria de la transformación, como sensores, como soportes para la inmovilización biomolecular o andamios celulares, para procesos de limpieza y purificación y hasta en electrodos para almacenamiento de energía y revestimiento antirreflectante¹⁹.

A fines de la década de 1980 era evidente que los complejos de coordinación y los polímeros de coordinación podían ser altamente cristalinos. Una gran parte de este trabajo inicial sobre polímeros de coordinación cristalinos 2D y 3D provino de Richard Robson²⁰. Más tarde, Susumu Kitagawa avanzó en el campo mediante el diseño de materiales híbridos orgánicos e inorgánicos porosos durante las décadas de 1980 y 1990²¹. El desarrollo de materiales de coordinación porosos creció en popularidad a fines de la década de 1990 gracias a Omar Yaghi, con el desarrollo de materiales porosos que eran altamente estables y permanentemente porosos, llamados MOFs (*Metal Organic Frameworks*, por sus siglas en inglés)^{22,23}.

Los MOFs son materiales con una red metal-orgánica; esta estructura supramolecular de coordinación está compuesta por ligantes orgánicos que forman materiales altamente porosos. Los MOFs han demostrado ser candidatos prometedores para la adsorción de gases, especialmente para la absorción de dióxido de carbono, dióxido de azufre, metano e hidrógeno. Recientemente, se desarrollaron materiales capaces de un extraordinario desempeño en el almacenamiento volumétrico y gravimétrico de metano, dicho proyecto ya ha sido aprobado por el Departamento de Energía de EEUU y se encuentra en desarrollo²⁴. El interés sobre los MOFs ha sido base para producir diversos materiales con los mismos principios que son la porosidad, estabilidad y el alto orden dentro de las estructuras.

Las primeras aplicaciones catalíticas de los MOFs se centraron en utilizar los iones metálicos o nodos del material. Las reac-

ciones se realizaron, principalmente, en los cationes metálicos de la estructura, que actuaron como sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, se racionalizó que se podía tomar ventaja del tamaño de poro y de los grupos funcionales orgánicos para realizar catálisis selectiva y obtener productos estereoquímicamente selectivos. Un avance en este rubro llegó cuando estos materiales se modificaron post-sintéticamente PSM (*Post-Synthetic Modification*, por sus siglas en inglés) a mediados de la década de 2000. PSM permite la introducción de grupos funcionales capaces de llevar a cabo reacciones química adicionales²⁵.

Los PCCs (*Porous coordination cages*, por sus siglas en inglés) fueron descubiertos por primera vez en 1990, por Makoto Fujita, y son análogos a complejos moleculares que permiten un fácil manejo, ya que, una vez sintetizados, presentan la característica distintiva de ser permanentemente porosos en estado sólido²⁶. Estos sistemas son solubles en ciertas condiciones y esta propiedad los dota de una rica reactividad, tanto en solución, como en estado sólido.

Otros materiales porosos modernos incluyen estructuras orgánicas covalentes, COFs (*Covalent Organic Frameworks*, por sus siglas en inglés) y estructuras orgánicas unidas por hidrógeno, HOFs (*Hydrogen-bonded Organic Frameworks*, por sus siglas en inglés). El primero es análogo a los MOFs, pero no contiene metales en su estructura. Estos materiales demostraron resultados prometedores para muchas aplicaciones, con la ventaja de poseer una estructura orgánica 2D o 3D totalmente unida por enlaces covalentes, a menudo con altos niveles de cristalinidad y selectividad. Los HOFs son una clase de mate

riales moleculares que forman estructuras porosas a través de interacciones de enlaces de hidrógeno no covalentes. Estas interacciones a menudo reducen rigidez en la estructura altamente porosa, pero muchos son solubles en solventes orgánicos y, por lo tanto, más procesables y fáciles de regenerar en solución.

En un futuro relativamente cercano se espera que estos nuevos sistemas, como los MOFs, PCCs, COFs o HOFs, sean la lanza para la mejora de tecnologías existentes o el desarrollo de nuevas tecnologías. Estos materiales han demostrado ser potencialmente útiles en el almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico, catálisis, foto y electro catálisis, dosificación de fármacos, luminiscencia, baterías de iones de litio, tratamiento de agua y captura de gases problemáticos como dióxido de carbono o dióxido de azufre²⁷.

Existe una enorme variedad de materiales porosos que presentan diferentes arquitecturas moleculares, con diversas formas reticulares y una amplia gama de tamaños de poro (Figura 2), los cuales han demostrado ser sistemas con propiedades excepcionales tanto físicas, como mecánicas y químicas. Por tanto, dadas sus amplias capacidades como la separación o filtración de flujo, absorción de sonido o reducción de ruido, amortiguación, protección electromagnética, aislamiento térmico y resistencia al fuego, así como de intercambio de calor, catálisis, procesos electroquímicos, de reparación y plástico médico, estos materiales pueden ser utilizados en una gran diversidad de industrias como la aeroespacial, la electrónica, de comunicaciones y transporte, de energía atómica, médica, protección del medio ambiente,

metalurgia, maquinaria, construcción, electroquímica, petroquímica y bioingeniería (Figura 3)^{28, 29}.



Figura 3. Materiales porosos y sus diferentes aplicaciones en diferentes ramas

Conclusiones

En muchos sentidos, los materiales porosos utilizados en la era premoderna parecen poco sofisticados y sencillos, en comparación con los materiales de última generación fabricados con precisión a escala molecular. Sin embargo, a pesar del aumento de la complejidad de la estructura, seguimos utilizando muchos de estos materiales por motivos similares.

Las nuevas técnicas experimentales y computacionales han permitido avanzar en la investigación de estos sistemas, mejorando nuestra comprensión y control a nivel molecular. En los últimos años hemos logrado una mejor comprensión de la estructura y de la dinámica de los materiales porosos a escala molecular gracias a nuevas técnicas, como la difracción de rayos X con luz del sincrotrón, dispersión de neutrones, el análisis de la función de distribución de pares, las simulaciones computacionales de las estructuras y la microscopía electrónica. Por ejemplo, la difracción de rayos X

con luz del sincrotrón permitió la primera visualización directa de complejos organometálicos asilados dentro de la estructura de los MOFs²⁵.

Todos estos ejemplos son un claro indicio de que en un campo tan antiguo como el de los materiales porosos siempre hay cosas nuevas que aprender, y nunca es demasiado tarde para mirar hacia atrás e investigar con nuevos ojos los sistemas experimentados por generaciones anteriores.

Bibliografía

- Ahumada, M.; Jacques, E.; Calderon, C.; Martínez-Gómez, F., Porosity in Biomaterials: A Key Factor in the Development of Applied Materials in Biomedicine. In Handbook of Ecomaterials, Martínez, L. M. T.; Kharissova, O. V.; Kharisov, B. I., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2019; 3503-3522.
- Zdravkov, B.; Čermák, J.; Šefara, M.; Janků, J., Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry* 2007, 5 (2), 385-395.
- Bryan, C. P.; Smith, G. E., *The Papyrus Ebers: Ancient Egyptian Medicine*. Martino Fine Books: 2021.
- Struhsaker, T. T.; Cooney, D. O.; Siex, K. S., Charcoal Consumption by Zanzibar Red Colobus Monkeys: Its Function and Its Ecological and Demographic Consequences. *International Journal of Primatology* 1997, 18 (1), 61-72.
- Ouellet-Plamondon, C.; Aranda, P.; Favier, A.; Habert, G.; van Damme, H.; Ruiz-Hitzky, E., The Maya blue nanostructured material concept applied to colouring geopolymers. *RSC Advances* 2015, 5 (120), 98834-98841.
- McMahan, Z. H.; DuPont, H. L., Review article: the history of acute infectious diarrhoea management--from poorly focused empiricism to fluid therapy and modern pharmacotherapy. *Alimentary pharmacology & therapeutics* 2007, 25 (7), 759-69.
- Scheele, C. W.; Forster, J. R.; Kirwan, R., *Chemical Observations and Experiments on Air and Fire*. J. Johnson: 1780.
- Hagemann, N.; Spokas, K.; Schmidt, H.-P.; Kägi, R.; Böhler, M. A.; Bucheli, T. D. Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs Water [Online], 2018.
- Jacob, V., *One Hundred Years of Chemical Warfare: Research, Deployment, Consequences*. Edited by Bretislav Friedrich, Dieter Hoffmann, Jürgen Renn, Florian Schmaltz, and Martin Wolf. *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57 (30), 9216-9217.
- Harris, P. J. F., Rosalind Franklin's work on coal, carbon, and graphite. *Interdisciplinary Science Reviews* 2001, 26 (3), 204-210.
- Colella, C.; Gualtieri, A. F., Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007, 105 (3), 213-221.
- Pauling, L., The structure of some sodium and calcium aluminosilicates. 1930, 16 (7), 453-459.
- Flanigen, E. M., Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C., Eds. Elsevier: 2001; Vol. 137, 11-35.
- Kulprathipanja, S., Aspects of Mechanisms, Processes, and Requirements for Zeolite Separation. In *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, 2010; 203-228.
- Wang, M.; Guo, L.; Sun, H., *Manufacture of Biomaterials*. In *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, Narayan, R., Ed. Elsevier: Oxford, 2019; 116-134.
- Azum, N.; Rub, M. A.; Khan, A. A. P.; Asiri, A. M., Chapter 19 - Aerogel applications and future aspects. In *Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation*, Khan, A. A. P.; Ansari, M. O.; Khan, A.; Asiri, A. M., Eds. Elsevier: 2021; 357-367.
- Jones, S. M.; Sakamoto, J., Applications of Aerogels in Space Exploration. In *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A.; Leventis, N.; Koebel, M. M., Eds. Springer New York: New York, NY, 2011; 721-746.
- McKeown, N. B.; Gahnem, B.; Msayib, K. J.; Budd, P. M.; Tattershall, C. E.; Mahmood, K.; Tan, S.; Book, D.; Langmi, H. W.; Walton, A., Towards Polymer-Based Hydrogen Storage Materials: Engineering Ultramicroporous Cavities within Polymers of Intrinsic Microporosity. 2006, 45 (11), 1804-1807.
- Lu, W.; Yuan, D.; Zhao, D.; Schilling, C. I.; Plietzsch, O.; Muller, T.; Bräse, S.; Guenther, J.; Blümel, J.; Krishna, R.; Li, Z.; Zhou, H.-C., Porous Polymer Networks: Synthesis, Porosity, and Applications in Gas Storage/Separation. *Chemistry of Materials* 2010, 22 (21), 5964-5972.
- Hoskins, B. F.; Robson, R., Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society* 1989, 111 (15), 5962-5964.
- Liu, B., Interview with Professor Susumu Kitagawa. *ACS Materials Letters* 2019, 1 (5), 564-567.
- Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to metal-organic frameworks. *Chem Rev* 2012, 112 (2), 673-4.
- Viniegra, M., Entrevista a Profesor Omar Yaghi. *Boletín de la Sociedad Química de México* 2016, 10 (3), 21-22.
- Mahmoud, E., Mitigating Global Methane Emissions Using Metal-Organic Framework Adsorbents. *Applied Sciences* 2020, 10 (21).
- Peralta, R. A.; Huxley, M. T.; Evans, J. D.; Fallon, T.; Cao, H.; He, M.; Zhao, X. S.; Agnoli, S.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J., Highly Active Gas Phase Organometallic Catalysis Supported Within Metal-Organic Framework Pores. *Journal of the American Chemical Society* 2020, 142 (31), 13533-13543.
- Kawano, M.; Kawamichi, T.; Haneda, T.; Kojima, T.; Fujita, M., The Modular Synthesis of Functional Porous Coordination Networks. *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129 (50), 15418-15419.
- Liu, Y.; Chen, L.; Yang, L.; Lan, T.; Wang, H.; Hu, C.; Han, X.; Liu, Q.; Chen, J.; Feng, Z.; Cui, X.; Fang, Q.; Wang, H.; Li, L.; Li, Y.; Xing, H.; Yang, S.; Zhao, D.; Li, J., Porous framework materials for energy & environment relevant applications: A systematic review. *Green Energy & Environment* 2023.
- Liu, T.; Liu, G., Porous organic materials offer vast future opportunities. *Nat Commun* 2020, 11 (1), 4984.
- Liu, P. S.; Chen, G. F., Chapter Three - Application of Porous Metals. In *Porous Materials*, Liu, P. S.; Chen, G. F., Eds. Butterworth-Heinemann: Boston, 2014; 113-188.